

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6735064号
(P6735064)

(45) 発行日 令和2年8月5日 (2020. 8. 5)

(24) 登録日 令和2年7月15日 (2020. 7. 15)

(51) Int. Cl.	F I
C O 4 B 35/66 (2006. 01)	C O 4 B 35/66
F 2 7 D 1/00 (2006. 01)	F 2 7 D 1/00 N
F 2 7 D 1/16 (2006. 01)	F 2 7 D 1/16 W

請求項の数 3 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2015-30428 (P2015-30428)	(73) 特許権者	591045390
(22) 出願日	平成27年2月19日 (2015. 2. 19)		株式会社セラテクノ
(65) 公開番号	特開2016-150886 (P2016-150886A)		兵庫県明石市貴崎5丁目11番70号
(43) 公開日	平成28年8月22日 (2016. 8. 22)	(73) 特許権者	000001199
審査請求日	平成29年7月11日 (2017. 7. 11)		株式会社神戸製鋼所
審判番号	不服2019-2564 (P2019-2564/J1)		兵庫県神戸市中央区脇浜海岸通二丁目2番4号
審判請求日	平成31年2月25日 (2019. 2. 25)	(74) 代理人	100110423
			弁理士 曾我 道治
		(74) 代理人	100111648
			弁理士 梶並 順
		(74) 代理人	100122437
			弁理士 大宅 一宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 直流電気炉用熱間補修材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

鉄粉あるいは鉄を主成分とする合金粉を5～30質量%、ポルトランドセメントを5～25質量%を含み、残部が塩基性耐火性骨材から構成されることを特徴とする水を一切使用せず、乾式の粉末状として使用するための直流電気炉用導電性熱間補修材。

【請求項 2】

更に、マグネシア・カーボンレンガの破砕物を含有する、請求項1記載の水を一切使用せず、乾式の粉末状として使用するための直流電気炉用導電性熱間補修材。

【請求項 3】

マグネシア・カーボンレンガの破砕物の含有量が40質量%以下である、請求項2記載の水を一切使用せず、乾式の粉末状として使用するための直流電気炉用導電性熱間補修材。

。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、直流電気炉電極部とその周辺部を補修するための直流電気炉用熱間補修材に関し、更に詳細には、電気伝導性を必要とされる部位である直流電気炉の炉底電極とその周辺部を補修するための直流電気炉用導電性熱間補修材に関するものである。

【背景技術】

【0002】

10

20

直流電気炉は、炉底に設置された炉底電極と、炉蓋に設置された可動電極との間に直流電流を流し、ジュール熱を発生させ、そのジュール熱で鉄・スクラップを溶解して鋼を精練する炉である。炉底電極には3つのタイプがある。第1のタイプは、数本の径の大きい金属製の電極を設置し、その電極を通じて電流を流すと共に、電極の周囲を耐火物を施工するものである；第2のタイプは、カーボンを含有し、通電性を有する煉瓦を電極とするものである；第3のタイプは、多数の金属製のフィンあるいは丸棒を炉底煉瓦に埋め込む方法である。いずれの場合にも、炉底電極煉瓦は通電中に特に高温にさらされ、かつ熔融した鋼に接触する。また、その溶鋼を排出する際には、発生したスラグ成分とも接触して化学的反応が生じる。従って、炉底電極部付近の煉瓦は著しく損傷を受けることになる。

【0003】

直流電気炉の実炉の操業では、損傷した部位を吹付材や焼付材などの補修材により補修しながら操業が継続される。この際、第1のタイプの電気炉では、補修材に通電性が要求されないが、第2と第3のタイプの電気炉の場合には、補修材自体の電気伝導性が低いと炉底電極への通電が妨げられることになるため、このような電気炉を補修するための補修材は電気伝導性を有することが必須要件となる。

【0004】

電気炉用補修材による補修は、通常以下のように行われる。すなわち、使用中に損傷が進行した部位を補修するに当たり、まず、溶鋼を排出して補修が必要な部位を露出させる。その露出部に常温の吹付材や焼付材を施工する。その後、炉熱で一定時間加熱したのち、通電によるスクラップ溶解作業を再開する。また、溶解熱を受けて、焼結が進む。このため、吹付材や焼付材の早急な強度発現が十分でない場合には、損傷が大きくなるため、早急な強度発現が求められる。

【0005】

これまでの補修技術として、例えば、特許文献1には、上記第1のタイプの直流電気炉の補修方法として、炉体を例えばまず出鋼側に傾動して炉底電極のほぼ半数をホットヒールで覆い、残りの半数の電極を露出させた状態で不定形耐火物を吹付施工する方法が開示されており、特許文献1によれば、出鋼側の電極には不定形耐火物がコーティングされず、炉体を正立状態に戻した後にスクラップの装入を行って通電するとホットヒールによる通電が開始され、直立電気炉として直ちに機能し、また、非補修部の炉底耐火物は、次のチャージあるいは数チャージ後の非補修部耐火物に補修を要する段階で炉体を前回とは逆方向の排滓側に傾動して同様に補修を行った後、ホットヒールによる通電を再開することができるとしている。特許文献1に開示された直流電気炉の補修方法は、ドロマイト系吹付材のような電気伝導性を有しない不定形耐火物を使用することを前提としたものである。

【0006】

また、特許文献2には、直流電気炉電極部等の高温で且つ電気伝導性を必要とされる部位に用いられる、体積抵抗率が $1.0 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^{-1} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である導電性材料20～70重量%と、耐火性材料80～30重量%と、コールタールピッチ等の石炭系、石油系タール・ピッチやフェノール樹脂等の樹脂のような加熱により炭素結合を形成する結合材とからなる導電性不定形耐火物が開示されている。

【0007】

更に、特許文献3には、耐火物原料100重量%のうち、0.125mm以下の微粉部を30～50重量%を含み、ノボラック型フェノール樹脂を有機溶剤に溶解してなるノボラック型フェノール樹脂溶液を外掛けでフェノール樹脂成分が10～20重量%となる範囲で混練することを特徴とする、高温下における自己流動性をもつ不定形耐火物が開示されている。特許文献3に開示された不定形耐火物は、コールタール・ピッチを用いず、ノボラック型フェノール樹脂とテルペン類のような有機溶剤を併用することにより、発煙を抑制し、硬化時間を短縮することができるものである。特許文献3には、不定形耐火物が導電性を有するか、否かについての明確な記述はないが、ノボラック型フェノール樹脂とテルペン類のような有機溶剤の熱分解によってカーボンボンドが形成され、ある程度の導

10

20

30

40

50

電性が確保できるものと推定される。特許文献 3 によれば、発煙を抑制することができ、かつ硬化時間は短縮可能であるとしている。

【 0 0 0 8 】

また、特許文献 4 には、特許文献 2、3 と同様に熱間で炭化結合する有機結合剤を用いた焼付補修材として、耐火性粉体と、有機結合剤とを含み、熱焼失性バッグに収容されて補修対象炉に投入される焼付補修材であって、前記耐火性粉体 1 0 0 質量 % 中に、粒径が 1 mm 以上の耐火れんが破砕物を最大で 5 0 質量 %、前記耐火れんが破砕物との嵩比重差が 0 . 5 以下で粒径 1 mm 以上の球状化处理された球状化粒子を 9 質量 % 以上、それぞれ含む焼付補修材が開示されている。特許文献 4 によれば、この焼付補修材は、良好な展開性及び焼結性を有するとしている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 9 】

【特許文献 1】特開平 3 - 3 1 6 8 8 号公報

【特許文献 2】特公平 8 - 2 5 8 1 2 号公報

【特許文献 3】特開平 9 - 1 3 2 4 6 8 号公報

【特許文献 4】特開 2 0 1 2 - 1 2 6 6 1 0 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 0 】

20

しかしながら、特許文献 1 に開示されている補修方法は、上記第 1 のタイプの直流電気炉の補修方法であり、導電性を有しない不定形耐火物を用いて補修すると、補修部位以外の部分に電流が集中し、局所的な損傷が発生しやすいという問題点があった。

また、特許文献 2 に開示されている導電性不定形耐火物は、不定形耐火物自体が電気伝導性を有しており、耐食性・施工性共に良好であるが、施工時にタール・ピッチや樹脂の熱分解に伴い、有色で異臭の強い発煙が激しく生じるため使用現場の作業環境が著しく悪化するという問題点があった。また、タール・ピッチの発煙には、 CO 、 NO_x 、 SO_x 等の有害物質が含まれるため、近距離での作業は危険でもある。さらに、タール・ピッチ等を含む不定形耐火物は炭素結合を生成して硬化・接着するが、加熱による熱分解の時間が十分に取れない場合では接着強度は低くなり施工体が剥離するという問題点があった。

30

更に、しかしながら、特許文献 3 においても、コールタール・ピッチを使用した場合と比較して発煙は少なくなるものの、多少の有色の発煙が発生し、また、ノボラック型フェノール樹脂の熱分解に伴う耐え難い異臭が発生するため、作業環境悪化の問題点を解決するには至っていない。

また、特許文献 4 の焼付補修材では、耐火れんが破砕物の一例としてマグネシア - カーボン質れんが(以下、「マグ・カーボンれんが」)破砕物が挙げられており、炭素を含有する耐火れんがを破砕した破砕物を耐火材料として活用することで、耐火れんがが、未使用・使用後のどちらの状態であっても、耐火物の炭素含有量が増加して溶鋼やスラグに対して優れた耐食性を示すことが開示されているが、特許文献 4 の焼付補修材においても、ピッチ、タールなどの有機結合剤が用いられており、発煙により作業環境の悪化するという問題点が依然として残っている。

40

上述のように、従来の直流電気炉用補修技術では、コールタール・ピッチやフェノール樹脂のような導電性を有するカーボンボンドを形成する炭素含有材料を活用した補修材が使用されてきた。しかし、それらの炭素含有材料は、補修後の加熱による熱分解で有色の発煙があったり、耐え難い異臭が発生してしまうという問題点がある。しかし、それらを使用しない場合には、導電性が確保できず、また、施工体の焼結性が低くなり強度を発現できないという新たな問題点が発生する。

【 0 0 1 1 】

従って、本発明の目的は、使用時の発煙等による作業環境の悪化を防止し、かつ耐火物自体が導電性を有し、さらに耐用性の高い直流電気炉用導電性熱間補修材を得ることにあ

50

る。

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記課題を解決するために、本発明者らは、発煙や悪臭の原因となる上記炭素含有材料を含まない直流電気炉用導電性熱間補修材について鋭意研究を行った結果、以下のような知見を得た。

すなわち、直流電気炉用熱間補修材の導電性については、適当な量の導電性材料を配合すれば十分に確保することができ、特許文献2～4のようなカーボン結合を有する必要がないことが判明した。

また、直流電気炉用導電性熱間補修材の強度の発現について、様々な焼結助剤について検討した結果、ポルトランドセメントを添加することで施工体に高強度を付与できることが判明した。

10

本発明者らは、かかる知見を基に、本発明を完成するに至った。

【0013】

すなわち、本発明は、鉄粉あるいは鉄を主成分とする合金粉を5～30質量%、ポルトランドセメントを5～25質量%を含み、残部が塩基性耐火骨材から構成されることを特徴とする直流電気炉用導電性熱間補修材に係るものである。

【0014】

また、本発明の直流電気炉用導電性熱間補修材は、更に、マグネシア・カーボンレンガの破砕物を含有することを特徴とする。

20

【発明の効果】

【0015】

本発明の直流電気炉用導電性熱間補修材によれば、補修材自体が電気伝導性を有し、かつポルトランドセメントを活用することで発煙による作業環境の悪化を抑え、さらに低融点である特徴から養生時間による耐用性の低下を改善することができるという効果を奏するものである。

【発明を実施するための形態】

【0016】

本発明の直流電気炉用導電性熱間補修材は、鉄粉及び/または鉄(Fe)を主成分とする合金粉(以下、「鉄合金粉」と記載する)；ポルトランドセメント；及び塩基性耐火骨材から構成される。なお、本発明の直流電気炉用導電性熱間補修材では、ポルトランドセメントを使用しているにも拘わらず、水を一切使用せず、乾式の粉末状として使用することにも特徴がある。

30

【0017】

本発明の直流電気炉用導電性熱間補修材に使用される鉄粉または鉄合金粉は、熱間補修材に導電性を付与するための成分である。ここで、鉄粉、鉄合金粉は、安価であり、損耗により溶融して溶湯に混入しても不純成分とならない利点がある。更に、Al-Mg合金のように取扱い上で特別の注意を要するような危険性がない。なお、鉄粉、鉄合金粉は、それぞれを単独で使用しても、2種以上の混合物として用いても差し支えない。なお、鉄粉、鉄合金粉としては、例えば還元鉄粉、アトマイズ鉄粉、電解鉄粉等を挙げることができ、また、純鉄粉、快削鋼粉、低合金鋼粉、Cr系鉄合金粉、Ni系鉄合金粉、Cr-Mo系鉄合金粉、Co系鉄合金粉等を挙げることができる。

40

【0018】

鉄粉あるいは鉄合金粉の配合量は、5～30質量%、好ましくは8～20質量%の範囲内である。これらの成分の配合量が5質量%未満であると、施工体に十分な電気伝導性を付与することができないために好ましくなく、また、30質量%を超えると、鉄粉または鉄合金粉の酸化により施工体の組織が悪くなったり、稼働面付近で溶鉄が生成して直流電気炉用導電性熱間補修材の強度低下を引き起こし、耐用性が低下するので好ましくない。

【0019】

なお、鉄粉、鉄合金粉の粒度は、特に限定されるものではないが、例えば0.045～

50

1.0 mmの範囲内に85質量%以上含まれることが好ましく、0.15～0.8 mmの範囲内に85質量%以上含まれることがより好ましい。ここで、0.045 mm未満の粉末の割合が多くなると、後述する塩基性耐火骨材の粒度との差が大きくなって、分離しやすくなるため、導電性の不良や耐食性の悪化などが起こり易くなることがあるために好ましくない。また、1.0 mmより大きい粉末の割合が多くなると、施工体組織内に粉末が偏在してしまい、導電性が低下することがあるために好ましくない。

【0020】

次に、本発明の直流電気炉用導電性熱間補修材は、ポルトランドセメントを含有する。ポルトランドセメントを添加することで、施工体を高強度化することができる。この理由は、以下のように考えられる。すなわち、ポルトランドセメントは、 SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等から構成されるセメント化合物であり、セメントクリンカーの製造工程では、1500 程度の高温で焼成してセメント化合物を生成させると、15～25質量%の液相もまた生成する。また、この液相を含む焼成物を急冷するため、ポルトランドセメント中には微細な結晶やガラス相が存在することとなる。これらの微細な結晶やガラス相は、加熱によって容易に再度液相となり、この液相が焼結助剤として働いて塩基性耐火骨材の焼結を促進して施工体の高強度化をもたらす。すなわち、ポルトランドセメントは、熱間で容易に溶解して塩基性耐火骨材の焼結を促進して施工体に強度を発現させることができる。

【0021】

本発明の直流電気炉用導電性熱間補修材に使用されるポルトランドセメントは、上述のように SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等から構成されるセメント化合物であり、建築用モルタルやコンクリートなどで使用される慣用のポルトランドセメントを使用することができる。ここで、ポルトランドセメントには様々なタイプのものがあり、普通ポルトランドセメントの他、早強タイプ、超早強タイプ、中庸熱タイプ、低熱タイプ、耐硫酸塩タイプなどのポルトランドセメントが知られているが、そのいずれも使用できる。これらの中でも、特に市販の普通ポルトランドセメントは、最も安価で効果的、経済的であるため、普通ポルトランドセメントを使用することが好ましい。

【0022】

本発明の直流電気炉用導電性熱間補修材において、ポルトランドセメントの含有量は5～25質量%の範囲内、好ましくは8～20質量%の範囲内である。ポルトランドセメントの含有量が5質量%未満の場合には、強度発現が十分でなく、耐用性が低下するために好ましくなく、また、25質量%を超える場合には、施工体自体の焼結性は向上するものの、低融点物を多く生成するため耐食性が低下するため好ましくない。

【0023】

本発明の直流電気炉用導電性熱間補修材の残部は、塩基性耐火骨材から構成される。塩基性耐火骨材としては、 MgO 及び/または CaO を主成分とするもので、例えば、マグネシア、カルシア、ドロマイト等を挙げることができ、これらは、焼成クリンカー、電融クリンカー、天然及び合成の鉱物として主に用いることができるが、成形された耐火物の破砕物や使用後耐火物の破砕物も使用可能である。

【0024】

ここで、塩基性耐火骨材中の MgO と CaO の合計含量は、85質量%以上、好ましくは90質量%以上である。 MgO と CaO の合計含量が85質量%未満では、不純物が多くなり耐食性が低下するために好ましくない。

【0025】

また、塩基性耐火骨材の最大粒径は、4～10 mmの範囲内であり、好ましくは4～8 mmの範囲内である。塩基性耐火骨材の最大粒径が4 mmより小さい場合には、充填性が低下するために好ましくなく、また、10 mmより大きいと、分散性が悪くなって遍在することがあるために好ましくない。

【0026】

更に、塩基性耐火骨材の粒度は、1 mm以上の大きい粒子（粗粒部）が60～90質量

10

20

30

40

50

%、好ましくは65～85質量%、1mm未満の小さい粒子（微粉部）が10～40質量%、好ましくは15～35質量%の範囲内である。ここで、1mm以上の大きい粒子が60質量%未満の場合には、微粉部が多くなり過ぎて施工体の展開性が低下するため好ましくない。また、1mm以上の大きい粒子が90質量%を超えると、微粉部が少なく、施工体組織がボソついた状態になって耐食性が低下するため好ましくない。

【0027】

更に、本発明の直流電気炉用導電性熱間補修材には、マグネシア・カーボンレンガの破砕物を配合して耐食性を向上させることができる。マグネシア・カーボンレンガの破砕物を添加することで耐食性をより向上させることが可能となる。ここで、マグネシア・カーボンレンガには様々な種類のものがあるが、いずれも高耐食性、高耐熱スポーリング性が要求される部位で使用される緻密な組織を有しかつ高耐食性を有する材質として知られており、本発明の直流電気炉用導電性熱間補修材と比較して極めて高い耐食性を有することから、いずれの種類のマグネシア・カーボンレンガの破砕物でも使用できる。さらには、マグネシア・カーボンレンガは、カーボンを含有するため適度な電気伝導性を有するため、マグネシア・カーボンレンガの破砕物を添加しても、得られる施工体の導電性を阻害することがない。なお、マグネシア・カーボンレンガの破砕物としては、未使用品のレンガを粉砕した破砕物、使用後レンガを回収して粉砕した破砕物のどちらでも使用することができる。例えば、転炉用、溶鋼取鍋用などに製造したレンガ、あるいは使用後のレンガを利用することができる。

【0028】

本発明の直流電気炉用導電性熱間補修材におけるマグネシア・カーボンレンガの破砕物の含有量は、特に限定されるものではないが、好ましくは40質量%以下、より好ましくは3～40質量%、更に好ましくは20～35質量%の範囲内である。マグネシア・カーボンレンガの破砕物の含有量が3質量%未満の場合には、配合効果が発現し難く、また、40質量%を超えると、高温下の酸化雰囲気中でカーボンが脱炭してしまい、得られる施工体の気孔率が増加して耐食性が低下することがある。

【0029】

なお、未使用のマグネシア・カーボンレンガの破砕物を使う場合には、フェノールレジンのなどのバインダーの分解に伴う悪臭などが発生する可能性があるが、マグネシア・カーボンレンガの破砕品の添加量が上記範囲内であれば、バインダーなどの揮発分は、発煙、悪臭などの問題を発生し難い程度であり、たとえ発煙、悪臭などが発生したとしても問題とならない。しかしながら、マグネシア・カーボンレンガの破砕物としては、バインダーなどの揮発分の少ない使用後レンガの破砕物を使用することが好ましい。

【0030】

マグネシア・カーボンレンガの粉砕物の粒度は、特に限定されるものではないが、好ましくは0.1～10mmの範囲内、より好ましくは0.3～5mmの範囲内である。マグネシア・カーボンレンガの粉砕物の粒度が、0.1mmより小さいと、焼結性を阻害することがあり、また、10mmより大きいと、破砕物が偏在して均一な組織にならないため強度や耐食性が局部的に弱い部分ができることがある。

【0031】

上述のように、本発明の直流電気炉用導電性熱間補修材は、ポルトランドセメントを含有するものであるが、通常のセメントモルタルのように水を添加することは好ましくない。この理由は、水の添加が補修部位を冷却して直流電気炉用導電性熱間補修材の焼結を阻害するのみならず、スクラップ溶解の際に水蒸気爆発の原因にもなり得るためである。

【0032】

一方、発塵防止のために、本発明の直流電気炉用導電性熱間補修材に少量の油などの液体を加えることができる。この際、液体とポルトランドセメントが反応すると、粉状である本発明の直流電気炉用導電性熱間補修材が固化するため好ましくない。なお、油の添加量が多くなり過ぎると、発煙、悪臭などの問題が発生するとともに、本発明の直流電気炉用導電性熱間補修材を粉末状形態とすることが難しくなることがあるため、油を添加する

場合でも、2質量%以下程度に抑えるべきである。なお、添加可能な油としては、例えば一号灯油、流動パラフィン、菜種油等を挙げることができる。

【0033】

本発明の直流電気炉用導電性熱間補修材の製造方法は、特に限定されるものではなく、例えば、原料を秤量し、マラーミキサー、コナーミキサー、ナウターミキサー、オムニミキサーなどを用いて混合し、混合品をフレコンバッグ、プラスチック製の袋、紙袋などに入れて製品として出荷することができる。

【0034】

また、本発明の直流電気炉用導電性熱間補修材の施工方法もまた特に限定されるものではなく、例えば直流電気炉の使用中に損傷の進んだ部位を補修する当たり、まず、溶鋼を排出して補修が必要な部分を露出させ、その露出部に本発明の直流電気炉用導電性熱間補修材を投入する。投入方法が限定されないが、例えば、プラスチック製袋に入れて投入する、スコップを用いて投入する、フレコンバッグごと直流電気炉に投入するなどの方法が採用できる。本発明の直流電気炉用導電性熱間補修材は粉体であっても、適度な流動性を有するので補修が必要な部位に、直流電気炉用導電性熱間補修材を供給することができる。なお、必要に応じて、投げ込まれた直流電気炉用導電性熱間補修材の表面をレーキなどによって均すこともできる。ここで、投入された直流電気炉用導電性熱間補修材は常温であるが、炉熱で一定時間加熱されることによって、焼結して強度が発現する。その後、直流電気炉にスクラップを投入して通電により溶解作業を再開することができる。溶解作業による熱で更に焼結が進み、高耐用な施工体（補修材層）を得ることが可能となる。

【実施例】

【0035】

以下、本発明の直流電気炉用導電性熱間補修材を更に具体的に説明する。

表1に、本発明品の配合例を示し、表2に、比較品の配合例を示す。

鉄粉1は、市販の鉄粉であり、粒度は1.0~0.075mmであり、0.5~0.15mm域に60~70質量%が分布した。また、粒度の影響を見るために、篩い分けして粒度1mm超の鉄粉2と、粒度0.045mm未満の鉄粉3とした。

ポルトランドセメントは、市販のもので住友大阪セメント株式会社製の普通ポルトランドセメントと早強ポルトランドセメントを使用した。

塩基性骨材として、ドロマイトクリンカーを使用した。組成は、CaO=60質量%、MgO=33質量%、Fe₂O₃=6質量%であった。ドロマイトクリンカーは篩い分けして5~1mmのドロマイト1と、1mm未満のドロマイト2とした。

マグネシア・カーボンれんがの破砕物は、製鉄所で発生した使用後の取鍋用マグネシア・カーボンれんが（C=15質量%）と転炉用マグネシア・カーボンれんが（C=20質量%）であった：

MgO-C破砕物1は、取鍋用マグネシア・カーボンれんがの破砕物であり、その粒度は5~1mm=65質量%、1~0.1mm=35質量%であった；

MgO-C破砕物2は、転炉用マグネシア・カーボンれんがの破砕物であり、その粒度は5~1mm=65質量%、1~0.1mm=35質量%であった；

MgO-C破砕物3は、取鍋用マグネシア・カーボンれんがの破砕物であり、その粒度は25~10mmであった；

MgO-C破砕物4は、転炉用マグネシア・カーボンれんがの破砕物であり、その粒度は0.1mm未満であった。

【0036】

また、本発明品及び比較品の補修材の諸特性を表1及び2に併記する。なお、諸特性の評価方法は以下の通りである：

焼結性は、本発明品及び比較品の補修材をアルミナ質キャストブル製の型枠に充填し、型枠ごと酸化雰囲気中、1350℃で3時間焼成して焼結体を得た。この際、型枠の内寸を幅30mm、厚み30mm、長さ140mmとし、補修材の充填量を250gとした。冷却後、得られた焼結体を型枠から取り出して試験片し、外観を目視観察して焼結性の評価

とした。しっかり形状を保っているものを、やや強く押すと角部が削れるものを、形状が保たれず崩れてしまうものを×の3段階で評価した；

通電性は、上記試験片の140mm方向の電気抵抗値を絶縁抵抗計（三和電気計器製：DM-5257）で測定し、抵抗値が50M未満であれば、50M以上、100M未満であればとして通電性ありと評価し、100Mより大きいものを×として通電性なしと評価した。なお、焼結性試験で形状が崩れたものについて、電気抵抗測定は行わなかった；

施工性は、本発明品及び比較品の補修材800gをナイロン袋に詰め（四角いプラスチック製袋のコーナー部に詰めて）円錐状にしたものを、アルミナキャストブル製の板（300×300×20mm）の上に置き、1500℃で3時間加熱した。加熱によりナイロン袋が破れ、補修材粉末が崩れ広がった形状の焼結体を得た。焼結体の広がり径により展開性を、また、骨材が偏りなく分散しているかどうかを目視により調べて、施工性の評価とした。施工性が極めて良好を、施工性が良好を、施工性がやや劣るが許容範囲であるものを、施工性が不十分なものを×とした（ただし、本発明品、比較品共×評価のものはなかった）；

圧縮強度は、焼結性を調査した試験片を用い、JIS R 2553（キャストブル耐火物の強さ試験方法）に準じて測定した；

耐食性の評価には、回転ルツボ法を用いた。試験条件は1600℃（酸化雰囲気）で行い、スラグは一定時間経過する毎にルツボから排出し新鮮なスラグに交換した。スラグ交換の頻度は、60分に1回の計4回行った。スラグはCaO/SiO₂ = 4.5の電気炉スラグを用いた。侵食量はポルトランドセメント無添加の侵食量を100とした指数で示し、数値が多いほど耐食性に劣ることを示している。

【0037】

10

20

【表 1】

表 1

配合 (質量%)	本発明品																											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
鉄粉1 鉄粉2 鉄粉3 普通ポルトランドセメント 早強ポルトランドセメント トロマイト1 トロマイト2 MgO-C破砕物1 MgO-C破砕物2 MgO-C破砕物3 MgO-C破砕物4 合計	5	8	10	10	10	20	28	30	5	5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
				10					5																			
	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	5	8	20	25	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	72	70	68	68	68	60	53	51	68	68	72	70	60	55	68	48	52	72	65	64	60	51	38	34	26	51	51	51
	13	12	12	12	12	10	9	9	12	12	13	12	10	10	12	32	28	8	12	11	10	9	7	6	4	9	9	9
																			3	5	10	20	35	40	50	20	20	20
	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
評価	焼結性	○	○	○	○	○	△	△	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	○	○	△
	通電性	○	◎	◎	△	◎	◎	◎	△	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	施工性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	圧縮強度	1.0	1.2	1.2	1.2	1.2	1.4	1.6	1.0	1.2	0.8	1.0	1.4	1.4	1.2	1.0	1.2	1.0	1.2	1.2	1.2	1.2	1.0	0.8	0.6	1.2	1.0	0.8
	耐食性	80	80	80	80	90	85	90	80	90	85	80	80	90	80	85	80	85	80	75	75	70	70	75	90	70	90	95

【表 2】

表2

比較品		1	2	3	4	5	6	7
配合 (質量%)	鉄粉1	0	3	35	10	10	10	10
	鉄粉2							
	鉄粉3							
	普通ポルトランドセメント	10	10	10	0	3	28	35
	早強ポルトランドセメント							
	ドロマイト1	77	74	47	77	74	53	47
	ドロマイト2	13	13	8	13	13	9	8
	MgO-C破砕物1	-	-	-	-	-	-	-
	MgO-C破砕物2	-	-	-	-	-	-	-
	MgO-C破砕物3	-	-	-	-	-	-	-
	MgO-C破砕物4	-	-	-	-	-	-	-
合計		100	100	100	100	100	100	100
評価	焼結性	×	△	×	×	×	○	○
	通電性	×	×	◎	◎	◎	◎	◎
	施工性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	圧縮強度	0.8	0.9	1.7	0.4	0.6	1.6	1.8
	耐食性	80	80	105	100	90	100	110

10

【0039】

20

上記表1において、本発明例1～10は、鉄粉量と粒度を変化させたものである。また、本発明品11～14は普通ポルトランドセメントの量を変化させたものであり、本発明品15は、早強ポルトランドセメント使用したものである。本発明品16～18は、ドロマイトの粒度を変更したものである。本発明品1～18は、いずれも焼結性、通電性、施工性、圧縮強度、耐食性に優れ、導電性を必要とされる直流電気炉用導電性熱間補修材として優れた特性を有することが解る。

更に、本発明品19～25は、MgO-C破砕物1の配合量を変えた場合あり、本発明品26～28は、マグネシア-カーボンレンガの破砕品のソースと粒度を変えた場合である。ドロマイトクリンカーとマグネシア-カーボンレンガの破砕品を併用することで、一層の耐食性の向上を図ることができることが解る。

30

【0040】

上記表2において、比較品1は、鉄粉を含まない場合であるが、通電性が悪いだけではなく、焼結性も劣るものであった。焼結性が劣る原因は、鉄が酸化して生成する酸化鉄も焼結性に寄与するためと推定される。比較品2は、鉄粉の添加量が少ない場合であるが、焼結性はやや改善されるものの、通電性が不十分であった。比較品3は、鉄粉量が多い場合であるが、焼結性に劣るだけではなく、耐食性も劣る結果となった。比較品4及び5は、ポルトランドセメントを含まない場合と3質量%と少ない場合であるが、この場合は焼結性が劣り、耐食性も余りよい結果とはならなかった。比較品6及び7は、ポルトランドセメントの添加量が大きすぎる場合であるが、耐食性に劣る結果となった。

上述のように、本発明品の直流電気炉用導電性熱間補修材の効果は明確である。

40

フロントページの続き

- (72)発明者 羽崎 正憲
兵庫県明石市貴崎5丁目11番70号 株式会社セラテクノ内
- (72)発明者 高倉 雄一
兵庫県明石市貴崎5丁目11番70号 株式会社セラテクノ内
- (72)発明者 前田 洋明
兵庫県明石市貴崎5丁目11番70号 株式会社セラテクノ内
- (72)発明者 有馬 慎弥
兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目3番1号 株式会社神戸製鋼所 高砂製作所内
- (72)発明者 中原 豊人
兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目3番1号 株式会社神戸製鋼所 高砂製作所内
- (72)発明者 澤田 一嘉
兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目3番1号 株式会社神戸製鋼所 高砂製作所内

合議体

審判長 菊地 則義

審判官 服部 智

審判官 川村 裕二

- (56)参考文献 特許第2720110(JP, B2)
特公昭61-38154(JP, B2)
特開昭51-30214(JP, A)
特開2007-39255(JP, A)
特開2004-162952(JP, A)
特開2007-302521(JP, A)
特開昭55-42251(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

IPC C04B 35/66, F27D 1/00-1/16